

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26550093

研究課題名（和文）潜熱蓄熱媒体を用いる新規廃棄物バイオマス燃料化プロセス

研究課題名（英文）A New Conversion Process of Waste Biomass to Fuel by Utilizing Latent Heat Storage Materials

研究代表者

葛西 栄輝（Kasai, Eiki）

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：50134044

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：再生可能エネルギーに分類される木質系バイオマスを効率的に利用するため、高温廃ガス顕熱を潜熱蓄熱体で回収・利用し、炭化粉砕を同時に行うプロセスを提案した。本課題では、蓄熱体の性能向上とプロセスの有効性検証を行った。

Fe-Mn-C合金中のMnとCの濃度調整により、相変態温度が制御でき、広範囲の温度に対応可能であることを確認した。本プロセスでは、バイオマス材を急速加熱させるため、チャー生成に要する時間を従来型乾留法に比較して大幅に短縮できる。加えて、粒子運動法によるシミュレーションを行い、バイオマス材の粉砕過程を詳細に検討した結果、炭化と粉砕が共にそれぞれを促進する相乗効果を確認した。

研究成果の概要（英文）：Replacing fossil fuels with biomass energies leads to reduction of CO₂ emissions because of its carbon neutral feature. Carbonization is essential to efficiently utilize biomass, and therefore a rapid carbonization process using heat storage materials has been proposed and waste heats are focused on as a heat sources of the process. This study aimed at improvement of heat storage materials and verification of the process validity.

Fe-Mn-C alloy gave a large heat storage capacity. Its transformation temperature can be controlled by composition of Mn and C, and therefore it can be applied to a wide temperature range of waste gas. Simultaneous carbonization and pulverization process resulted in rapid heating of biomass and reduction of the time to produce the biomass char compared to conventional carbonization processes. Further, pulverization mechanism of this process was examined by a simulation applying DEM.

研究分野：環境工学、素材工学

キーワード：バイオマスエネルギー カーボンニュートラル 炭化 粉砕 蓄熱媒体 合金

1. 研究開始当初の背景

高温を取扱う多くのプロセスにおいて、様々な温度および形態の排熱が発生し続けているが、排ガス中のダストや腐食性ガス等により熱回収や輸送・貯蔵が難しく、未利用排熱量は極めて多い。一方、再生可能エネルギーとして注目されるバイオマス（有機系廃棄物を含む）の媒体としての改質技術が種々検討されているが、予備処理として必須な乾燥、仮焼にも未だ多くの問題が残されている。さらに、固体燃料としてのチャーを得るための炭化処理が行われる場合が多いが、自身の部分燃焼熱を使用することが大きなエネルギーロスの原因になっている。

本研究では蓄熱性能に優れた合金球によって排ガス顕熱を回収し、転動媒体としてバイオマスと共に回転炭化炉にして、乾燥・炭化・粉碎を行うプロセスを提案する。本プロセスによって、従来使用されてきた一次燃料の大幅削減が期待できる。

2. 研究の目的

(1) 第1の目的は、廃熱回収用の熱媒体として、顕熱に加えて相変態などの潜熱による蓄熱機能を持たせた合金開発である。例えば、純鉄の変態温度は755であり、潜熱量は83J/gであるが、炭素を始め、Mn, Cr, Niなど様々な元素添加によって400程度まで広範囲に変化することが報告されている。これらの蓄熱性能および耐熱性を考慮して、対象となる排熱温度やバイオマス特性に合わせて任意に制御できる合金設計指針を提示する。

(2) 第2の目的は木質系バイオマスの迅速かつ効率的な乾燥・炭化プロセス原理の解明である。本研究では、被乾燥粉体の粒径変化、特に乾燥時の凝集と解砕など複雑な現象が進行することが推測される。そのため、実験的検討と個別要素法（DEM）による数値計算を併用して炭化炉内の粒子運動を明らかにすることで、本プロセス実機化への設計指針を得る。

3. 研究の方法

(1) 蓄熱体合金の設計・評価

鉄系合金を対象として、従来の熱力学的および実験的データからC, MnおよびCuの添加元素について検討を行った。示差走査熱量測定（DSC）により、各試験片の昇降温時の相変態温度及び潜熱量を評価した。温度範囲は250 - 800とした。さらに、高温耐酸化性の評価として、大気中熱重量測定を行った。

(2) 炭化実験装置の設計・炭化実験

実験に使用した回転炭化炉の概略図を Fig. 1 に示す。炭化炉は長さ300mmの加熱部と長さ370mmの試料貯蓄部からなる。加熱部と試料貯蓄部の間はメッシュフィルターで区切られている。加熱部内部には羽を二枚取り付

け、蓄熱体及びバイオマス試料が持ち上げられて回転混合されるようにした。

木質バイオマス試料には立方体に成形したヒノキ木材を用いた。蓄熱体試料は直径約9.5mmのSUS304製の球を用いた。

本実験では、炭化と粉碎を同時に行う方法（同時炭化・粉碎）と、炭化の後に粉碎を行う方法（炭化後粉碎）の2種類の実験を行った。同時炭化・粉碎は、蓄熱体を加熱部に装入し、所定温度まで予熱後、反応管を回転させながらバイオマス試料を装入した。炭化後粉碎は、蓄熱体を装入せずに上記と同様の実験を行ってバイオマスを炭化させた後、SUS球を投入して室温で粉碎実験を行った。

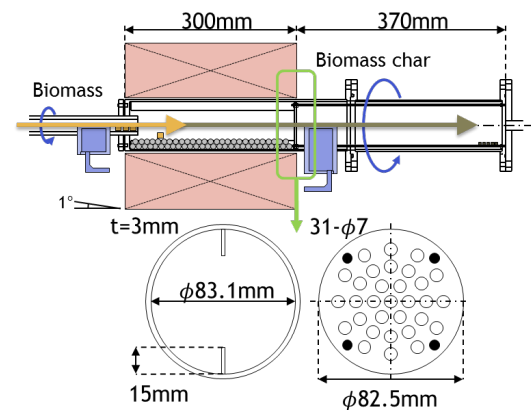


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

(3) バイオマス炭化・粉碎プロセスシミュレーションモデルの設計

計算領域は負荷の軽減のため15mm×3mm厚×60mmLの羽が2枚あるドラム状とした。ドラム内の羽内部に仮想粒子を配置することで、バイオマスおよび蓄熱球との接触判定を行った。ドラムの回転数を変化させ、各粒子の衝突エネルギーおよび衝突頻度を計算した。

4. 研究成果

(1) 蓄熱体合金の相変態挙動及び高温耐酸化性の向上

Fig. 2 に2種類のFe-Mn-C合金の昇降温時におけるDSC曲線を示す。Fe-2.0Mn-0.7C合金では、純鉄と比較すると10J/g程度の発熱量の増加が認められ、吸熱温度は20程度低下している。Fe-4.5Mn-0.6C合金では、吸熱温度はより低下しており、発熱時に2つの相変態が認められる。状態図より、高温側は変態によるピーク、低温側は磁気変態によるピークであると考えられる¹⁾。平衡状態の相変態温度²⁾と比較すると、両試験片とも発熱温度は若干低く、過冷却状態から相変態したと考えられる。同様の挙動は多くの材料系で認められるため、Fe-Mn-C合金においても平衡状態より低温から相変態が起こったと考えられる。

一方、より高Mn濃度の合金系やFe-Cu系も検討したが、平衡状態の相変態温度が低く

なるにつれて発熱量が極端に低下した。 - 変態は Fe 原子の移動を必要とするため、低温では相変態がほとんど進行しなかったためだと考えられる。

次に Fe-2Mn-0.7C の大気中熱重量測定を行った結果、1000 °C、50h 後に質量増加率が 40% に達していた。そのため高温耐酸化性の向上が必要となった。一般的には Cr や Al を添加することで耐酸化性の向上を図るが、これらは安定化元素であるため、潜熱量の低下が予想される。そのためパックセメンテーション法を用いて、試料表面に Al を濃化させるアルミナイジング処理を行った。アルミナイジング処理した Fe-2.0Mn-0.7C は、1000 °C、50h 後においても質量増加率は 1% 以下であり、耐酸化性が飛躍的に向上した。また熱重量測定後に DSC を行ったところ、相変態挙動を確認した。

以上より、Fe-Mn-C 合金を蓄熱媒体に用いることで、純鉄よりも高い潜熱量を得るとともに、より低い熱源に対しても排熱回収が可能であることを明らかにした。また Mn および C の添加割合を変化させることで、吸発熱温度を制御できることを突き止めた。さらに材料表面にアルミナイジング処理を行うことで、蓄熱性能を維持しつつ耐酸化性を大幅に向上させることに成功した。

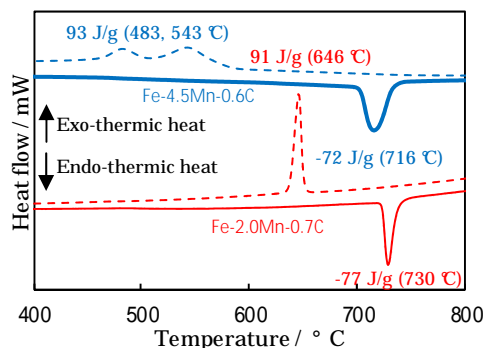


Fig. 2 DSC curves of Fe-2.0Mn-0.7C and Fe-4.5Mn-0.6C alloy during the heating and cooling stages.

(2) 同時炭化粉砕の効果

保持温度 700 °C、保持時間 1~20min における同時炭化・粉砕と炭化後粉砕を行ったプロセスの粉砕率を Fig. 3 に示す。粉砕率とは、炭化したチャー質量に対する、2.83 mm 篩下のチャー質量の比率である。Fig. 3 より、炭化後粉砕を行った実験では保持時間の増加により粉砕率も一定の割合の傾きで上昇している。同時炭化・粉砕では、1~5min において炭化後粉砕の場合と同様の上昇傾向を示すが、5~10min で粉砕率が急激に上昇する。10~20min では比較的緩やかに上昇しているが、その傾きは炭化後粉砕の場合よりも大きい。

これは主にバイオマス試料の揮発成分と変形過程に起因していると考えられる。木質系バイオマスの揮発成分は主にセルロース、

ヘミセルロースおよびリグニンが挙げられる。400 °C 以上の温度ではセルロース、ヘミセルロースは急速に熱分解する³⁾ため、どちらの実験においても 1min までにセルロースおよびヘミセルロースの熱分解がほとんど完了していると考えられる。またチャーの外観写真より、同時炭化・粉砕では 1min、5min のチャー表面が凹凸構造を有していた。同時炭化粉砕ではバイオマスは急加熱され、チャー表面が溶融するため⁴⁾、そこに蓄熱体球が衝突したためだと考えられる。結果として凸部で応力集中が起き、容易に粉砕されるようになったと考えられる。同時炭化・粉砕によるプロセスでは 5~10min の間に粉砕率の大幅な上昇および傾きの増加が起こったと考えられる。

また得られたチャー粉末のガス化反応性を検討した結果、800 °C、1h 乾留して調製したチャー試料と概ね同等の値を示した。

結論として、本研究の同時炭化粉砕プロセスの過程を解明するとともに、通常に炭化プロセスよりも高効率にチャーを得ることを明らかにした。

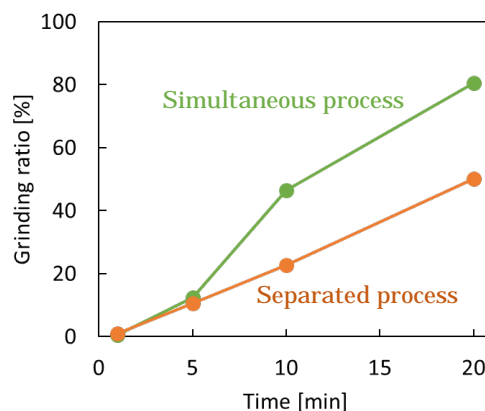


Fig. 3 Changes in the pulverizing ratio with holding time for both the simultaneous and separated processes.

(3) バイオマス炭化プロセスのシミュレーション結果

3(3)で示した条件で計算を行った結果、蓄熱体-バイオマス間の衝突がバイオマスの粉砕を支配していることが確認された。ただし回転数を増加させても衝突エネルギーの最大値は大きく変化せず、衝突頻度が上昇した。次に単位時間あたりの衝突エネルギーの総量に対する回転速度の影響を計算した結果、総量は回転速度に比例して増加していた。一方で、バイオマスの粉砕に寄与する衝突エネルギーも回転数に比例して高くなっていったため、全体の衝突エネルギーに対する粉砕に寄与する衝突エネルギーの割合は、回転数によらずおよそ一定となった。これは回転速度を大きくすることで粉砕速度は速くなる一方で、粉砕に寄与しない衝突も同様に増加することを示唆している。

さらにバイオマスの粉砕過程を検討する

ため、バイオマス粒子にばね機構を内蔵し、一定以上の衝突エネルギーが印加されることで分断されるように設定した。ばね定数を変化させることで、炭化による易粉砕化を表現し、シミュレーションを行った。結果として、一定値以下のばね定数に設定した場合、バイオマスの粉砕が急速に進行した。衝突エネルギーの最大値は大きく変化しないため、バイオマスの強度が粉砕開始を支配していることが示唆される。同様の傾向は実験結果でも示されており、本シミュレーションは一定の妥当性があるといえる。

結論として、バイオマスと蓄熱体との衝突頻度と粉砕率を、回転数や炭化温度によって予測することを可能にした。

<引用文献>

- 1) 田島守, *鉄と鋼*, **84** (1998), pp.547-552.
- 2) R. Benz et al., *Metall. Trans.*, **4** (1973), pp.1973-1985.
- 3) 藤井隆夫ら, *化学工学会第75年会*, (2010), pp.312.
- 4) E. Cetin et al., *Fuel*, **83** (2004), pp.2139-2150.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

丸岡大佑, 中村拓正, 村上太一, 葛西栄輝, 蓄熱体を用いるバイオマス迅速炭化プロセスおよび得られたチャーの性状, *鉄と鋼*, 査読有, **102** (2016), 730-735

DOI :

10.2355/tetsutohagane.TETSU-2016-025.

〔学会発表〕(計4件)

丸岡大佑, 常田大喜, 村上太一, 葛西栄輝, 固相変態を利用したバイオマス迅速炭化プロセス用蓄熱材, 第173回日本鉄鋼協会春期講演大会, 首都大学東京(東京都八王子市), 2017年3月15日

丸岡大佑, 中村拓正, 村上太一, 葛西栄輝, 蓄熱体を用いるバイオマスの迅速炭化挙動, 第171回日本鉄鋼協会春期講演大会, 東京理科大学(東京都), 2016年3月25日

中村拓正, 丸岡大佑, 村上太一, 葛西栄輝, 石原真吾, 加納純也, 蓄熱体を用いるバイオマス迅速炭化プロセスにおける炭化条件がチャー特性に及ぼす影響, 第170回日本鉄鋼協会秋期講演大会, 九州大学(福岡県福岡市), 2015年9月18日

中村拓正, 村上太一, 葛西栄輝, 蓄熱体を用いたバイオマスの迅速炭化プロセスの開発, 第168回日本鉄鋼協会秋期講演大会, 名古屋大学(愛知県名古屋市), 2014年9月24日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

葛西 栄輝 (KASAI, Eiki)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号: 50134044